



396.43380X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): NOMURA, et al.

Serial No.: 10/749,409

Filed: January 2, 2004

Title: PNEUMATIC TIRE

**LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

February 25, 2004

Sir:

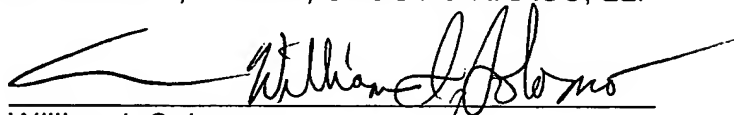
Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby  
claim(s) the right of priority based on:

**Japanese Patent Application No. 2003-001180**  
**Filed: January 7, 2003**

A certified copy of said Japanese Patent Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

  
\_\_\_\_\_  
William I. Solomon  
Registration No.: 28,565

WIS/rr  
Attachment

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月 7日  
Date of Application:

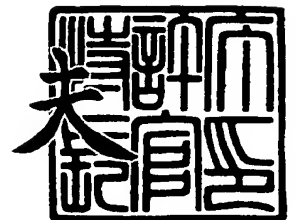
出願番号 特願2003-001180  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-001180]

出願人 三菱瓦斯化学株式会社  
Applicant(s):

2003年12月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3106725

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-409

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B60C 1/00

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

    【氏名】 野村 岳志

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

    【氏名】 小山 剛司

【特許出願人】

    【識別番号】 000004466

    【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100117891

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 025737

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 空気入りタイヤ

【特許請求の範囲】

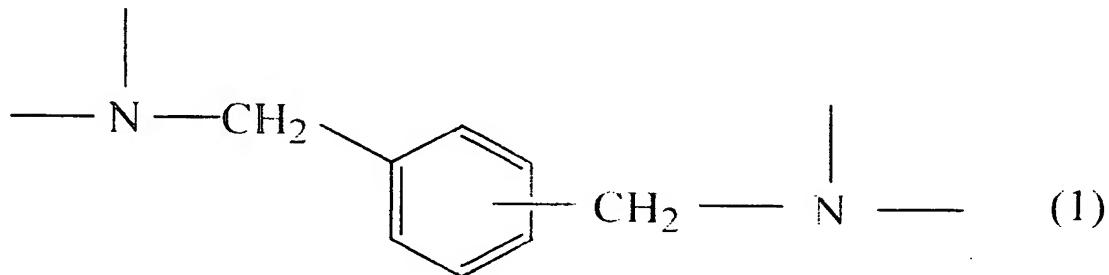
【請求項 1】 活性水素含有化合物および有機ポリイソシアネート化合物を主成分とするポリウレタン樹脂組成物の硬化により形成され、23℃、相対湿度60%における酸素透過係数が $2.0 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下である皮膜層を有する空気入りタイヤ。

【請求項 2】 皮膜層に接して23℃、相対湿度60%における酸素透過係数が $5000 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下のエラストマーよりなる補助層をさらに有する請求項 1 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 3】 補助層の厚みが50～500  $\mu\text{m}$ である請求項 2 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 4】 皮膜層中に、(1) 式に示される骨格構造が20重量%以上含有される請求項 1～2 記載の空気入りタイヤ。

【化 1】



【請求項 5】 活性水素含有化合物が、ポリアミンのアルキレンオキシド付加物、アミド基含有ポリオール、ポリイソシアネート化合物のポリオール付加物およびポリオールから選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項 1～4 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 6】 活性水素含有化合物が、芳香脂肪族ポリアミンのアルキレンオキシド付加物、芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物のポリオール付加物および芳香脂肪族ポリオールから選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項 1～4 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 7】 活性水素含有化合物が、芳香脂肪族ポリアミンのアルキレンオキシド付加物である請求項 1～4 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 8】 活性水素含有化合物が、キシリレンジアミンのアルキレンオキシド付加物である請求項 1～4 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 9】 アルキレンオキシドが、炭素数 2～4 のアルキレンオキシドから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 5～8 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 10】 有機ポリイソシアネート化合物が、下記の (a) および (b) の反応生成物、または (a)、(b) および (c) の反応生成物であって、末端に 2 以上の NCO 基を有するものである請求項 1～9 記載の空気入りタイヤ。

(a) 多官能イソシアネート化合物

(b) 炭素数 2～10 の多官能アルコールから選ばれる少なくとも 1 種の多官能アルコール

(c) 芳香族多官能アミン、芳香脂肪族多官能アミン、脂環族多官能アミン、脂肪族多官能アミン、脂肪族アルカノールアミン、芳香族多官能カルボン酸、脂環族多官能カルボン酸および脂肪族多官能カルボン酸から選ばれる少なくとも 1 種の化合物

【請求項 11】 (a) 多官能イソシアネート化合物が、キシリレンジイソシアネート、およびキシリレンジイソシアネートより誘導される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 10 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 12】 (a) 多官能イソシアネート化合物が、キシリレンジイソシアネートである請求項 10 記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、空気入りタイヤに関し、内圧保持性能を向上させ、タイヤ重量を軽減する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、タイヤの内圧保持のための方法として空気の代わりに窒素ガスを注入する方法が利用されている。タイヤの内圧低下の要因は主に空気中の酸素成分の透過によるものであることから、注入ガスを窒素ガスとすることによりその内圧保持率が向上し、タイヤのメンテナンスの頻度を低減化することができる。しかし、窒素ガスは空気に比べて高価なガスであることや、ガスを補充する場合は数回にわたり窒素ガスによる置換作業を実施しなければならないことから結果的にコスト高になるという問題がある。また、一度窒素ガス充填したタイヤは空気による補充ができず、引き続き窒素による補充を必要とするが、一般のガソリンスタンドでは窒素ガスを取り扱っていないことから緊急的な応急処置ができないなどの問題も生じる。

#### 【0003】

一方、同じくタイヤの内圧を保持する手法として、空気バリア層をタイヤのインナーライナーとして装着する手法が提案されている。具体的には、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムなどをインナーライナーの主原料に使用しているが、これらを配合したゴム組成物は、その空気バリア性が低いために、インナーライナーの厚さが1mm前後必要であった。このようなインナーライナーを使用した場合、内圧保持のためだけにタイヤ重量が数百グラム増加することとなり、タイヤ軽量化の妨げとなっていた。

#### 【0004】

この問題を解決する方法として、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムよりも空気透過性の低い材料を使用する方法が提案されており、例えば、エチレン・ビニルアルコール共重合体よりなる空気不透過性層（空気バリア層）を設けたことを特徴とするタイヤについての記載がある（特許文献1参照）。しかし、このエチレン・ビニルアルコール共重合体は、融点が比較的 low 180℃以下となってしまうものもあり、タイヤ加硫時に溶融し、均一なバリア層を得られない場合があった。また、ポリビニルアルコールの場合は特に湿度の影響を受けやすく、加硫温度下での能力低下などを生じることがあった。

#### 【0005】

上記問題を解決する手法として、架橋されたポリビニルアルコールまたは架橋

されたエチレンービニルアルコール共重合体を空気バリア層とするタイヤが提案されている（特許文献2参照）。しかし、これらのバリア性材料はフィルム状態でタイヤに装着する事から、装着の際に別途接着剤が必要となり、経済的にコスト高となるものであった。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開2000-177307号公報

##### 【特許文献2】

特開2002-79804号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題を解決し、内圧保持能力、軽量性、製造時の経済性に優れた空気入りタイヤを提供するものである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記問題を解決するために鋭意検討した結果、皮膜層として特定の活性水素含有化合物および特定の有機ポリイソシアネート化合物を主成分として形成される高ガスバリア性硬化皮膜層をタイヤに具えることにより、内圧保持能力、軽量性、製造時の経済性に優れた空気入りタイヤが得られることを見出した。

すなわち本発明は、活性水素含有化合物および有機ポリイソシアネート化合物を主成分とするポリウレタン樹脂組成物の硬化により形成され、23℃、相対湿度60%における酸素透過係数が $2.0\text{ ml}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{MPa}$ 以下である皮膜層を有する空気入りタイヤを提供するものである。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

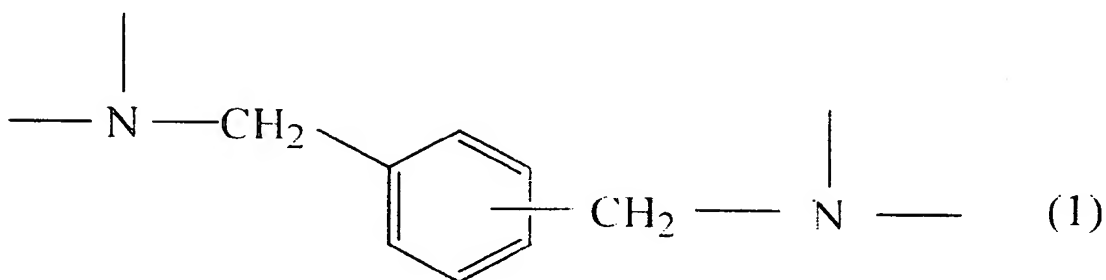
本発明の空気入りタイヤに設ける皮膜層は、活性水素含有化合物および有機ポリイソシアネート化合物を主成分とするポリウレタン樹脂組成物の硬化により形成され、その23℃、相対湿度60%における酸素透過係数が $2.0\text{ ml}\cdot\text{mm}$

／ $\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$  以下、好ましくは  $1.0 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$  以下、特に好ましくは  $0.6 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$  以下であることを特徴としている。ここで酸素透過係数とは  $1 \text{ mm}$  厚のサンプル  $1$  平方メートルを  $24$  時間かけて透過する酸素の量を示す値である。

### 【0010】

また、前記皮膜層中に (1) 式に示される骨格構造が  $20$  重量%以上含有されることが好ましい。該骨格構造を  $20$  重量%以上により、良好なガスバリア性が発現する。ここで示すガスとは空気および空気を構成する各種成分を意味する。

### 【化2】



### 【0011】

以下に、活性水素含有化合物および有機ポリイソシアネート化合物について詳細に説明する。

本発明のポリウレタン樹脂組成物において、活性水素含有化合物は、ポリアミンのアルキレンオキシド付加物、アミド基含有ポリオール、ポリイソシアネート化合物のポリオール付加物およびポリオールから選ばれる少なくとも  $1$  種の化合物である。これらは、脂肪族化合物、脂環族化合物、芳香脂肪族化合物および芳香族化合物のいずれであってもよく、使用用途およびその用途における要求性能に応じて適宜選択することが可能であるが、より高いガスバリア性とタイヤとの良好な接着性の発現を考慮した場合には芳香族部位または脂環族部位を分子内に含む活性水素含有化合物が好ましく、上記 (1) の骨格構造を分子内に含む活性水素含有化合物がより好ましい。また活性水素含有化合物は、末端官能基としてアミノ基および／または水酸基を有し、化合物中の活性水素の総数が  $2$  以上であ



るが、高いガスバリア性と良好な接着性の発現を考慮した場合には活性水素の総数は3以上が好ましく、4以上がさらに好ましい。

#### 【0012】

前記ポリアミンとしては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン等の脂肪族ポリアミン、1, 3-または1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、4, 4'-、2, 4'-または2, 2'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン等の脂環族ポリアミン、m-またはp-キシリレンジアミン、1, 3-または1, 4-テトラメチルキシリレンジアミン等の芳香脂肪族ポリアミン、2, 4'-または2, 6-トリレンジアミン、4, 4'-、2, 4'-または2, 2'-ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ポリアミンが例示できる。

#### 【0013】

前記アミド基含有ポリオールとしては、ヒドロキシアлкイルアミド等が例示できる。

#### 【0014】

前記ポリイソシアネート化合物としては、m-またはp-フェニレンジイソシアネート、2, 4'-または2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-、2, 4'-または2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、1, 5'-または2, 6-ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、m-またはp-キシリレンジイソシアネート、1, 3-または1, 4-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香脂肪族ポリイソシアネート、1, 3-または1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 3-または1, 4-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、4, 4'-、2, 4'-または2, 2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環族ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、前記芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、脂肪族

ポリイソシアネートのビュレット体、アロハネート体、ウレトジオン体、イソシアヌレート体などが例示できる。

#### 【0015】

前記ポリオールとしてはエチレングリコール、1, 2-または1, 3-プロパンジオール、1, 3-または1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の脂肪族ポリオール、1, 3-または1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ポリオール、m-またはp-キシリレングリコール等の芳香脂肪族ポリオールが例示できる。

#### 【0016】

前記ポリアミンのアルキレンオキシド付加物は、アルキレンオキシドの炭素数がいずれであっても高いガスバリア性およびタイヤとの接着性を発現するが、より高いガスバリア性と良好な接着性の発現を考慮した場合にはアルキレンオキシドの炭素数を2~4とすることが好ましい。また前記ポリアミンとアルキレンオキシドとの反応モル比については、いずれであってもガスバリア性を発現するが、より高いガスバリア性とタイヤとの良好な接着性の発現を考慮した場合にはモル比（[アルキレンオキシド] / [ポリアミン]）が2~16の範囲であることが好ましい。

前記ポリアミンのアルキレンオキシド付加物を生成させる反応方法としては、ポリアミンに対してアルキレンオキシドを添加するという従来本分野にて用いられている方法を採用することができる。反応温度はポリアミンおよびアルキレンオキシドの種類によって20~150℃の範囲で反応させることができる。得られる生成物もポリアミンおよびアルキレンオキシドの種類によって室温で固体~液体まで種々の形態をとることができる。

#### 【0017】

前記ポリイソシアネート化合物に付加させるポリオールは、前記ポリオールのいずれを用いてもよく、反応当量比についてもいずれであっても高いガスバリア性およびタイヤとの接着性を発現するが、より高いガスバリア性と良好な接着性の発現を考慮した場合には当量比（[ポリオール中の水酸基] / [ポリイソシアネート化合物中のNCO基]）が2～20の範囲であることが好ましい。反応方法としては、前記構成成分の添加順序として特に制限はなく、各成分の全量を逐次または同時に混合し、あるいは必要に応じて反応途中に適宜、ポリイソシアネート化合物を再添加することなど、従来本分野にて用いられている種々の方法を採用することができる。また反応時には、必要に応じて有機溶剤を用いることができる。有機溶剤としては、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が例示できる。これらの有機溶媒は、単独または二種類以上組み合わせて使用できる。さらに反応時には、必要に応じて反応促進剤としては、公知の有機金属化合物（鉛または錫化合物）、3級アミンなどが使用できる。反応温度はポリイソシアネート化合物およびポリオールの種類によって20～160℃の範囲で反応させることができる。得られる生成物もポリイソシアネート化合物およびポリオールの種類によって室温で固体～液体まで種々の形態をとることができる。

#### 【0018】

さらに、柔軟性や耐衝撃性、耐湿熱性などの諸性能を向上させるため、前記活性水素含有化合物は単独または適切な割合で混合した混合物として使用することができる。

#### 【0019】

前記活性水素含有化合物は、より高いガスバリア性とタイヤとの良好な接着性の発現を考慮した場合には、芳香脂肪族ポリアミンのアルキレンオキシド付加物、芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物のポリオール付加物および芳香脂肪族ポリオールが好ましく、芳香脂肪族ポリアミンのアルキレンオキシド付加物がより好ましい。

#### 【0020】

本発明のポリウレタン樹脂組成物において、有機ポリイソシアネート化合物は、(a) 多官能イソシアネート化合物および (b) 多官能アルコールの反応生成物、または (a) 多官能イソシアネート化合物、(b) 多官能アルコールおよび (c) アルカノールアミン、多官能アミン、多官能カルボン酸から選ばれる少なくとも 1 種との反応生成物であって、末端に 2 個以上の NCO 基を有するものである。これらは脂肪族化合物、脂環族化合物、芳香脂肪族化合物および芳香族化合物のいずれであってもよく、使用用途およびその用途における要求性能に応じて適宜選択することが可能であるが、より高いガスバリア性とタイヤとの良好な接着性の発現を考慮した場合には、芳香族部位または脂環族部位を分子内に含む有機ポリイソシアネート化合物が好ましく、上記 (1) の骨格構造を分子内に含む有機ポリイソシアネート化合物がより好ましい。成分 (a) および (b) の、または成分 (a)、(b) および (c) の反応当量比は、いずれであっても高いガスバリア性およびタイヤとの接着性を発現するが、より高いガスバリア性と良好な接着性の発現を考慮した場合には当量比 ( $[成分(a)] / [成分(b)]$  または  $[成分(a)] / [成分(b) + 成分(c)]$ ) が 2 ~ 30 であることが好ましい。

#### 【0021】

有機ポリイソシアネート化合物を生成させる反応方法としては、前記構成成分の添加順序として特に制限はなく、各成分の全量を逐次または同時に混合し、あるいは必要に応じて反応途中に適宜、多官能イソシアネート化合物を再添加することなど、従来本分野にて用いられている種々の方法を採用することができる。また反応時には、必要に応じて有機溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が例示できる。これらの有機溶媒は、単独または二種類以上組み合わせて使用できる。さらに反応時には、必要に応じて反応促進剤としては、公知の有機金属化合物（鉛または錫化合物）、3 級アミンなどが使用できる。反応温度は (a)、(b) および (c) の種類によって 20 ~ 200℃ の範囲で反応させることができる。得られる生成物も (a)

、(b) および (c) の種類によって室温で固体～液体まで種々の形態をとることができる。(a) および (b) の反応生成物中、または (a)、(b) および (c) の反応生成物中に過剰の未反応成分 (a) が存在した場合には、薄膜蒸留、抽出等既存の方法により反応生成物中から除去することができる。

#### 【0022】

成分 (a) 多官能イソシアネート化合物は使用用途およびその用途における要求性能に応じて単独または二種類以上組み合わせて使用できる。多官能イソシアネート化合物としては、m-または p-フェニレンジイソシアネート、2, 4-または 2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-、2, 4'-または 2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、1, 5-または 2, 6-ナフタレンジイソシアネート等の芳香族多官能イソシアネート化合物、m-または p-キシリレンジイソシアネート、1, 3-または 1, 4-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香脂肪族多官能イソシアネート化合物、1, 3-または 1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 3-または 1, 4-ビス (イソシアナートメチル) シクロヘキサン、4, 4'-、2, 4'-または 2, 2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環族多官能イソシアネート化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族多官能イソシアネート化合物、更に、前記芳香族多官能イソシアネート化合物、芳香脂肪族多官能イソシアネート化合物、脂環族多官能イソシアネート化合物および脂肪族多官能イソシアネート化合物のビュレット体、アロハネート体、ウレトジオン体、イソシアヌレート体などが例示できる。

#### 【0023】

有機ポリイソシアネート化合物として利用する際に、より高いガスバリア性とタイヤとの良好な接着性の発現を考慮した場合、成分 (a) である多官能イソシアネート化合物は、キシリレンジイソシアネート、およびキシリレンジイソシアネートより誘導される化合物であるビュレット体、アロハネート体、ウレトジオン体、イソシアヌレート体から選ばれる少なくとも 1 つの化合物であることが好

ましく、キシリレンジイソシアネートがより好ましい。

#### 【0024】

成分 (b) 多官能アルコールは、炭素数 2 ~ 10 の多官能アルコールより選ばれる少なくとも 1 種の多官能アルコールであって、使用用途およびその用途における要求性能に応じて適宜選択することが可能である。多官能アルコールとしては、エチレングリコール、1, 2-または 1, 3-プロパンジオール、1, 3-または 1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の脂肪族ポリオール、1, 3-または 1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ポリオール、m-または p-キシリレングリコール等の芳香脂肪族ポリオールが例示できる。

#### 【0025】

成分 (c) は、芳香族多官能アミン、芳香脂肪族多官能アミン、脂環族多官能アミン、脂肪族多官能アミン、脂肪族アルカノールアミン、芳香族多官能カルボン酸、脂環族多官能カルボン酸および脂肪族多官能カルボン酸から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であって、使用用途およびその用途における要求性能に応じて適宜選択することが可能である。

#### 【0026】

芳香族多官能アミンとしては 2, 4-または 2, 6-トリレンジアミン、4, 4'-、2, 4'-または 2, 2'-ジアミノジフェニルメタン等、芳香脂肪族多官能アミンとしては m-または p-キシリレンジアミン、1, 3-または 1, 4-テトラメチルキシリレンジアミン等、脂環族多官能アミンとしては、1, 3-または 1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、4, 4'-、2, 4'-または 2, 2'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン等、脂肪族多官能アミンとしてはエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメ

チレンジアミン等、脂肪族アルカノールアミンとしてはエタノールアミン、プロパノールアミン等が例示できる。芳香族多官能カルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等、脂環族多官能カルボン酸としては1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等、脂肪族多官能カルボン酸としてはマロン酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等が例示できる。

#### 【0027】

本発明のポリウレタン樹脂組成物は、前記活性水素含有化合物および有機ポリイソシアネート化合物の反応により形成される樹脂硬化物中に前述の(1)式に示される骨格構造が20重量%以上含有されており、好ましくは25重量%以上、さらに好ましくは30重量%以上である。該樹脂硬化物中に(1)式に示される骨格構造が20重量%以上含有されることにより、高いガスバリア性とタイヤとの良好な接着性を発現することが可能となる。

#### 【0028】

本発明のポリウレタン樹脂組成物は、皮膜層としてタイヤ内面へのコーティング及びタイヤを構成する際の各部位に通常用いる接着剤として利用することができる。この場合、該皮膜層の主成分である前記活性水素含有化合物および有機ポリイソシアネート化合物の配合割合については、一般に活性水素含有化合物を主成分とする成分と有機ポリイソシアネート化合物を主成分とする成分との反応によりポリウレタン樹脂硬化物を作製する場合の標準的な配合範囲であってよい。具体的には、活性水素含有化合物中の水酸基数およびアミノ基数の合計に対する有機ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基数の比が0.8~3.0、好ましくは0.9~2.0の範囲である。

本発明のポリウレタン樹脂組成物には各タイヤ部材に塗布時の表面の湿潤を助けるために、必要に応じてシリコンあるいはアクリル系化合物といった湿潤剤を添加しても良い。適切な湿潤剤としては、ビック・ケミー社から入手しうるBYK331、BYK333、BYK348、BYK381などがある。これらを添加する場合には、ポリウレタン樹脂組成物の全重量を基準として0.01~2.

0重量%の範囲が好ましい。

#### 【0029】

本発明のポリウレタン樹脂組成物には各タイヤ部材に塗布直後の粘着性を向上させるために、必要に応じてキシレン樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂、ロジン樹脂などの粘着付与剤を添加しても良い。これらを添加する場合には、ポリウレタン樹脂組成物の全重量を基準として0.01～5.0重量%の範囲が好ましい。

#### 【0030】

また、本発明のポリウレタン樹脂組成物により形成される皮膜層のガスバリア性、耐衝撃性、耐熱性などの諸性能を向上させるために、ポリウレタン樹脂組成物中にシリカ、アルミナ、マイカ、タルク、アルミニウムフレーク、ガラスフレークなどの無機フィラーを添加しても良い。

これらを添加する場合には、ポリウレタン樹脂組成物の全重量を基準として0.01～10.0重量%の範囲が好ましい。

#### 【0031】

さらに、本発明のポリウレタン樹脂組成物により形成される皮膜層のタイヤ部材に対する接着性を向上させるために、ポリウレタン樹脂組成物中にシランカップリング剤、チタンカップリング剤などのカップリング剤を添加しても良い。これらを添加する場合には、ポリウレタン樹脂組成物の全重量を基準として0.01～5.0重量%の範囲が好ましい。

#### 【0032】

本発明において、皮膜層の層厚は1～100 $\mu$ m程度、好ましくは5～30 $\mu$ mが実用的である。1 $\mu$ m未満であると十分なバリア性が発現せず、100 $\mu$ mを越えるとタイヤ転動時の屈曲の変形により破断してしまう恐れが高くなり、また、タイヤ製造時にかかる伸長に追従し難い。

#### 【0033】

本発明における皮膜層は、ポリウレタン樹脂組成物の硬化により形成されるため、加硫の熱がかかっても溶融することがなく、所望のタイヤ性能を確実に得ることができる。



## 【0034】

皮膜層はポリウレタン樹脂組成物の硬化により形成されるが、ポリウレタン樹脂組成物をタイヤの内側にインナーライナーとして塗布する方法としては、ロール塗布、しごき塗り、刷毛塗り、流し塗り、浸漬、スプレー塗布等任意の方法の中から適宜選択できる。また塗布の際にはそのポリウレタン樹脂硬化物を得るのに十分な塗布液の濃度で実施されるが、これは開始材料の選択により変化させることができ、塗布液中のポリウレタン樹脂組成物の濃度は選択した材料の種類および当量比などにより、溶剤による希釈をしない場合から、ある種の適切な有機溶媒を用いて約5重量%程度の濃度に希釈する場合までの様々な状態をとり得る。

## 【0035】

有機溶媒としては、反応に対して不活性な溶媒であれば特に限定はされず、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルミアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、等が挙げられる。これらの有機溶媒は、単独または二種類以上組み合わせて使用できる。またウレタンおよび／またはウレア化反応では、必要に応じてアミン系触媒、錫系触媒、鉛系触媒等のウレタン化触媒を単独または二種類以上組み合わせて使用できる。

## 【0036】

さらに、これらの処理後にエアナイフ法やロール絞り法により塗布量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも可能である。ポリウレタン樹脂組成物の塗布後、必要に応じて加熱装置により皮膜層の硬化反応を完結させても良い。加熱装置によるタイヤの加熱方法はドライヤー、高周波誘導加熱、遠赤外線加熱、ガス加熱など従来公知の方法の中から適宜選択して用いることができる。加熱処理は到達材温で50～300℃、好ましくは70～200℃の範囲で行うことが望ましい。本発明の皮膜層はポリウレタン樹脂組成物の硬化により皮膜層中に高いレベルでウレタン基が存在することから、接するゴム部材に対する非常に高

い接着性を確保でき、タイヤとの間に別途接着剤を必要としない。しかし、さらに高いレベルの接着性が必要な場合においては、必要に応じて塩化ゴム・イソシアネート系の接着剤をタイヤと皮膜層の層間に使用しても構わない。

#### 【0037】

本発明の空気入りタイヤには上記の皮膜層の他に、この皮膜層に接して、この層の反空気充填側または空気充填側に、23℃、相対湿度60%における酸素透過係数が $5000\text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下のエラストマーよりなる補助層をさらに具えることが好ましい。この理由は、前記皮膜層にピンホールやクラック等が生じた場合に、この補助層により内圧を保持するためである。このとき、皮膜層と補助層が接着されているほうが、剥がれ難く、空気を包むほとんどの面に皮膜層がそのまま存在し、内圧保持機能を発揮し続けるので好ましい。その場合の補助層の厚みは、従来のブチル系ゴムのインナーライナーの厚さ1mm程度より薄くでき、好ましくは、前記補助層の厚みが $50 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ である。50 $\mu\text{m}$ 未満では、製造が困難であることと、たとえ製造できたとしてもガスバリアの効果が小さく、また、500 $\mu\text{m}$ を超えると、タイヤの重量低減効果が得られない。

#### 【0038】

補助層を具える場合には、タイヤに皮膜層を形成するポリウレタン樹脂組成物を塗布後、補助層となるエラストマー層をすぐに形成させた後に、ポリウレタン樹脂組成物を硬化させて皮膜層を形成させても構わない。

#### 【0039】

##### 【実施例】

以下に本発明の実施例を紹介するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

#### 【0040】

##### 〈活性水素含有化合物A〉

メタキシリレンジアミン1モルを仕込んだ。窒素気流下50℃に昇温し、4モルのエチレンオキシドを5時間かけて滴下した。滴下終了後100℃で5時間攪拌し活性水素含有化合物Aを得た。

## 【0041】

## 〈活性水素含有化合物B〉

メタキシリレンジアミン 1 モルを仕込んだ。窒素気流下 50℃ に昇温し、4 モルのプロピレンオキシドを 5 時間かけて滴下した。滴下終了後 100℃ で 5 時間攪拌し活性水素含有化合物 B を得た。

## 【0042】

## 〈活性水素含有化合物C〉

エチレングリコール 20 モルを仕込んだ。窒素気流下 80℃ に昇温し、1 モルのメタキシリレンジイソシアネートを 1 時間かけて滴下した。滴下終了後 80℃ で 2 時間攪拌した後、0.03 m<sup>2</sup> の薄膜蒸留装置を用い、真空度 1.0 Torr、蒸留温度 180℃、供給速度 5 g/min の条件により残存エチレングリコールの割合 0.6 重量% である活性水素含有化合物 C を得た。

## 【0043】

## 〈活性水素含有化合物D〉

活性水素含有化合物 D として 1, 4-ブタンジオールを用いた。

## 【0044】

## 〈有機ポリイソシアネート化合物 a〉

反応容器に 8 モルのメタキシリレンジイソシアネートを仕込んだ。窒素気流下 80℃ に昇温し、1 モルのエチレングリコールを 2 時間かけて滴下した。滴下終了後 80℃ で 2 時間攪拌した後、0.03 m<sup>2</sup> の薄膜蒸留装置を用い、真空度 1.0 Torr、蒸留温度 180℃、供給速度 5 g/min の条件により残存メタキシリレンジイソシアネートの割合 0.8 重量% である有機ポリイソシアネート化合物 a を得た。

## 【0045】

## 〈有機ポリイソシアネート化合物 b〉

反応容器に 5 モルのメタキシリレンジイソシアネートを仕込んだ。窒素気流下 80℃ に昇温し、1 モルのジエチレングリコールを 2 時間かけて滴下した。滴下終了後 80℃ で 2 時間攪拌した後、0.03 m<sup>2</sup> の薄膜蒸留装置を用い、真空度 1.0 Torr、蒸留温度 180℃、供給速度 5 g/min の条件により残存メ

タキシリレンジイソシアネートの割合 0.5 重量%である有機ポリイソシアネート化合物 b を得た。

【0046】

〈有機ポリイソシアネート化合物 c〉

反応容器に 12 モルのメタキシリレンジイソシアネートを仕込んだ。窒素気流下 80℃ に昇温し、1 モルのグリセリンを 5 時間かけて滴下した。滴下終了後 80℃ で 2 時間攪拌した後、0.03 m<sup>2</sup> の薄膜蒸留装置を用い、真空度 1.0 Torr、蒸留温度 180℃、供給速度 3 g/min の条件により残存メタキシリレンジイソシアネートの割合 1.0 重量%である有機ポリイソシアネート化合物 c を得た。

【0047】

〈有機ポリイソシアネート化合物 d〉

反応容器に 6 モルのメタキシリレンジイソシアネートを仕込んだ。窒素気流下 80℃ に昇温し、1 モルのトリメチロールプロパンを 3 時間かけて滴下した。滴下終了後 80℃ で 2 時間攪拌した後、0.03 m<sup>2</sup> の薄膜蒸留装置を用い、真空度 1.0 Torr、蒸留温度 180℃、供給速度 5 g/min の条件により残存メタキシリレンジイソシアネートの割合 0.5 重量%である有機ポリイソシアネート化合物 d を得た。

【0048】

〈有機ポリイソシアネート化合物 e〉

反応容器に 6 モルのトリレンジイソシアネートを仕込んだ。窒素気流下 80℃ に昇温し、1 モルのトリメチロールプロパンを 3 時間かけて滴下した。滴下終了後 80℃ で 2 時間攪拌した後、0.03 m<sup>2</sup> の薄膜蒸留装置を用い、真空度 1.0 Torr、蒸留温度 180℃、供給速度 5 g/min の条件により残存トリレンジイソシアネートの割合 0.6 重量%である有機ポリイソシアネート化合物 e を得た。

【0049】

〈有機ポリイソシアネート化合物 f〉

反応容器に 3 モルのビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサン及び 3 モル

のメタキシリレンジイソシアネートを仕込んだ。窒素気流下 80℃ に昇温し、1モルのトリメチロールプロパンを3時間かけて滴下した。滴下終了後 80℃ で2時間攪拌した後、0.03 m<sup>2</sup>の薄膜蒸留装置を用い、真空度 1.0 Torr、蒸留温度 180℃、供給速度 5 g/min の条件により残存ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサン及びキシリレンジイソシアネートの和の割合 0.5 重量%である有機ポリイソシアネート化合物 f を得た。

## 【0050】

## 実施例 1

活性水素含有化合物 A 100 重量部及び有機ポリイソシアネート化合物 a 342 重量部を混合し、アセトン／酢酸エチル=1／0.3 溶媒を用いて固形分濃度；35 重量%に調製した。そこにアクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；BYK 381）を 0.02 重量部加え、よく攪拌し、ポリウレタン樹脂組成物の塗布液を作製した。このポリウレタン樹脂組成物をタイヤのインナーライナーとして塗布し、80℃で30分間硬化させ膜厚約 20 μm になるように皮膜層を形成し、自動車用タイヤを試作した。なお皮膜層中における骨格構造（1）の含有率は 55.3 重量%であり、皮膜層の 23℃、相対湿度 60%における酸素透過係数は 0.30 ml・mm/m<sup>2</sup>・day・MPa であった。

## 【0051】

## 実施例 2

有機ポリイソシアネート化合物 a 342 重量部の代わりに有機ポリイソシアネート化合物 b を 401 重量部用いた以外は実施例 1 と同様の方法で自動車用タイヤを試作した。なお皮膜層中における骨格構造（1）の含有率は 48.0 重量%であり、皮膜層の 23℃、相対湿度 60%における酸素透過係数は 0.40 ml・mm/m<sup>2</sup>・day・MPa であった。

## 【0052】

## 実施例 3

有機ポリイソシアネート化合物 a 342 重量部の代わりに有機ポリイソシアネート化合物 c を 347 重量部用いた以外は実施例 1 と同様の方法で自動車用タイヤを試作した。なお皮膜層中における骨格構造（1）の含有率は 53.6 重量%

であり、皮膜層の 23℃、相対湿度 60% における酸素透過係数は  $0.35 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$  であった。

【0053】

#### 実施例 4

有機ポリイソシアネート化合物 a 342 重量部の代わりに有機ポリイソシアネート化合物 d を 429 重量部用いた以外は実施例 1 と同様の方法で自動車用タイヤを試作した。なお皮膜層中における骨格構造 (1) の含有率は 45.6 重量% であり、皮膜層の 23℃、相対湿度 60% における酸素透過係数は  $0.65 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$  であった。

【0054】

#### 実施例 5

有機ポリイソシアネート化合物 a 342 重量部の代わりに有機ポリイソシアネート化合物 f を 452 重量部用いた以外は実施例 1 と同様の方法で自動車用タイヤを試作した。なお皮膜層中における骨格構造 (1) の含有率は 23.4 重量% であり、皮膜層の 23℃、相対湿度 60% における酸素透過係数は  $1.00 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$  であった。

【0055】

#### 実施例 6

活性水素含有化合物 A 100 重量部の代わりに活性水素含有化合物 B を 100 重量部用い、有機ポリイソシアネート化合物 a を 295 重量部とした以外は実施例 1 と同様の方法で自動車用タイヤを試作した。なお皮膜層中における骨格構造 (1) の含有率は 51.6 重量% であり、皮膜層の 23℃、相対湿度 60% における酸素透過係数は  $0.35 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$  であった。

【0056】

#### 実施例 7

活性水素含有化合物 A 100 重量部の代わりに活性水素含有化合物 C を 100 重量部用い、有機ポリイソシアネート化合物 a 342 重量部の代わりに有機ポリイソシアネート化合物 c を 217 重量部とした以外は実施例 1 と同様の方法で自動車用タイヤを試作した。なお皮膜層中における骨格構造 (1) の含有率は 60

- ・ 1 重量%であり、皮膜層の 23℃、相対湿度 60%における酸素透過係数は 0
- ・  $75 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ であった。

【0057】

## 実施例 8

活性水素含有化合物 A 100 重量部の代わりに活性水素含有化合物 D を 100 重量部、有機ポリイソシアネート化合物 a 342 重量部の代わりに有機ポリイソシアネート化合物 d を 247 重量部用いた以外は実施例 1 と同様の方法で自動車用タイヤを試作した。なお皮膜層中における骨格構造 (1) の含有率は 42.1 重量%であり皮膜層の 23℃、相対湿度 60%における酸素透過係数は  $1.50 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ であった。

【0058】

## 実施例 9

実施例 1 で使用したポリウレタン樹脂組成物をタイヤのインナーライナーとして塗布した後、直ちにさらに厚み  $200 \mu\text{m}$  の臭化ブチルゴム補助層 (23℃、相対湿度 60%における酸素透過係数  $3500 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ ) を設け、80℃で 30 分間ポリウレタン樹脂組成物を硬化させ膜厚約  $20 \mu\text{m}$  になるように皮膜層を形成し、自動車用タイヤを試作した。

【0059】

## 比較例 1

臭素化ブチルゴムを厚み  $1000 \mu\text{m}$  になるようにバリア層としてのインナーライナーとして形成させ自動車用タイヤを試作した。なお、隣接部材との間は塩化ゴム系接着剤により接着させた。

【0060】

## 比較例 2

エチレン・ビニルアルコール共重合体 ((株)クラレ製: EVOH-F) を厚み  $20 \mu\text{m}$  になるようにバリア層としてのインナーライナーとして形成させ、加速電圧 300KV、照射エネルギー  $20 \text{ Mrad}$  で電子線照射によりバリア層を架橋させることにより自動車用タイヤを試作した。なお、隣接部材との間は塩化ゴム系接着剤により接着させた。

## 【0061】

## 比較例 3

有機ポリイソシアネート化合物 a 3 4 2 重量部の代わりに有機ポリイソシアネート化合物 e を 4 1 8 重量部用いた以外は実施例 1 と同様の方法で自動車用タイヤを試作した。なお皮膜層中における骨格構造 (1) の含有率は 9. 3 重量%であり、皮膜層の 23℃、相対湿度 60%における酸素透過係数は  $3.80 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$  であった。

## 【0062】

実施例 1～9、および比較例 1～3 で試作した各タイヤについて、空気圧 140 KPa で 80 km/h r の速度に相当する回転数のドラム上に押し付けて、10000 km 走行した後の内圧保持性を比較例 1 の値を 100 として指数表示した。また、隣接部材間の接着剤の使用について記載した。さらに、比較例 1 のタイヤ (従来タイヤ) とタイヤ重量を比較し、何%軽量化されたかをタイヤ軽量化率として表した。結果を表 1 に示す。

## 【0063】

表 1

	皮膜層	補助層	走行後	接着剤	タイヤ
	厚み ( $\mu\text{m}$ )	厚み ( $\mu\text{m}$ )	内圧保持性		軽量化率 (%)
実施例 1	20	—	85	不要	5.8
実施例 2	20	—	95	不要	5.8
実施例 3	20	—	95	不要	5.8
実施例 4	20	—	90	不要	5.8
実施例 5	20	—	80	不要	5.8



実施例 6	20	—	95	不要	5.8
実施例 7	20	—	90	不要	5.8
実施例 8	20	—	85	不要	5.8
実施例 9	20	200	100	不要	4.7
比較例 1	1000	—	100	使用	0.0
比較例 2	20	—	70	使用	5.4
比較例 3	20	—	60	不要	5.8

## 【0064】

補助層がない場合は内圧保持性が僅かに低下するが、軽量化効果は大きい。補助層を加えることにより、内圧保持性を確保することができ、かつ、タイヤ軽量化効果はまだ十分に得られる。

## 【0065】

## 【発明の効果】

本発明は、タイヤにポリウレタン樹脂組成物からなるガスバリア性の高い皮膜層を具えていることから、タイヤ内に注入するガスが空気の場合においてもタイヤの内圧を保持しつつ、タイヤの軽量化を図ることができ、窒素ガスを注入する手法に比べて経済性に優れる。また、他のバリア性材料を使用して軽量化を図る場合と異なり、装着の際に接着剤を使用する必要がないことから、製造工程の簡略化および製造コストの低減が可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 内圧保持能力、軽量性、製造時の経済性に優れた空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】 活性水素含有化合物および有機ポリイソシアネート化合物を主成分とするポリウレタン樹脂組成物の硬化により形成され、23℃、相対湿度60%における酸素透過係数が $2.0 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下である皮膜層を有する空気入りタイヤ。

【選択図】 無し

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 0 1 1 8 0
受付番号	5 0 3 0 0 0 1 1 2 3 4
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 月 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 1月 7日
-------	-------------

次頁無

出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 6 7 2 5

特願 2 0 0 3 - 0 0 1 1 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 4 6 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社

2. 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社